



H60-088US

SCHWEIZERISCHE EidGENOSSENSCHAFT  
CONFÉDÉRATION SUISSE  
CONFEDERAZIONE SVIZZERA



**Bescheinigung**

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

**Attestation**

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

**Attestazione**

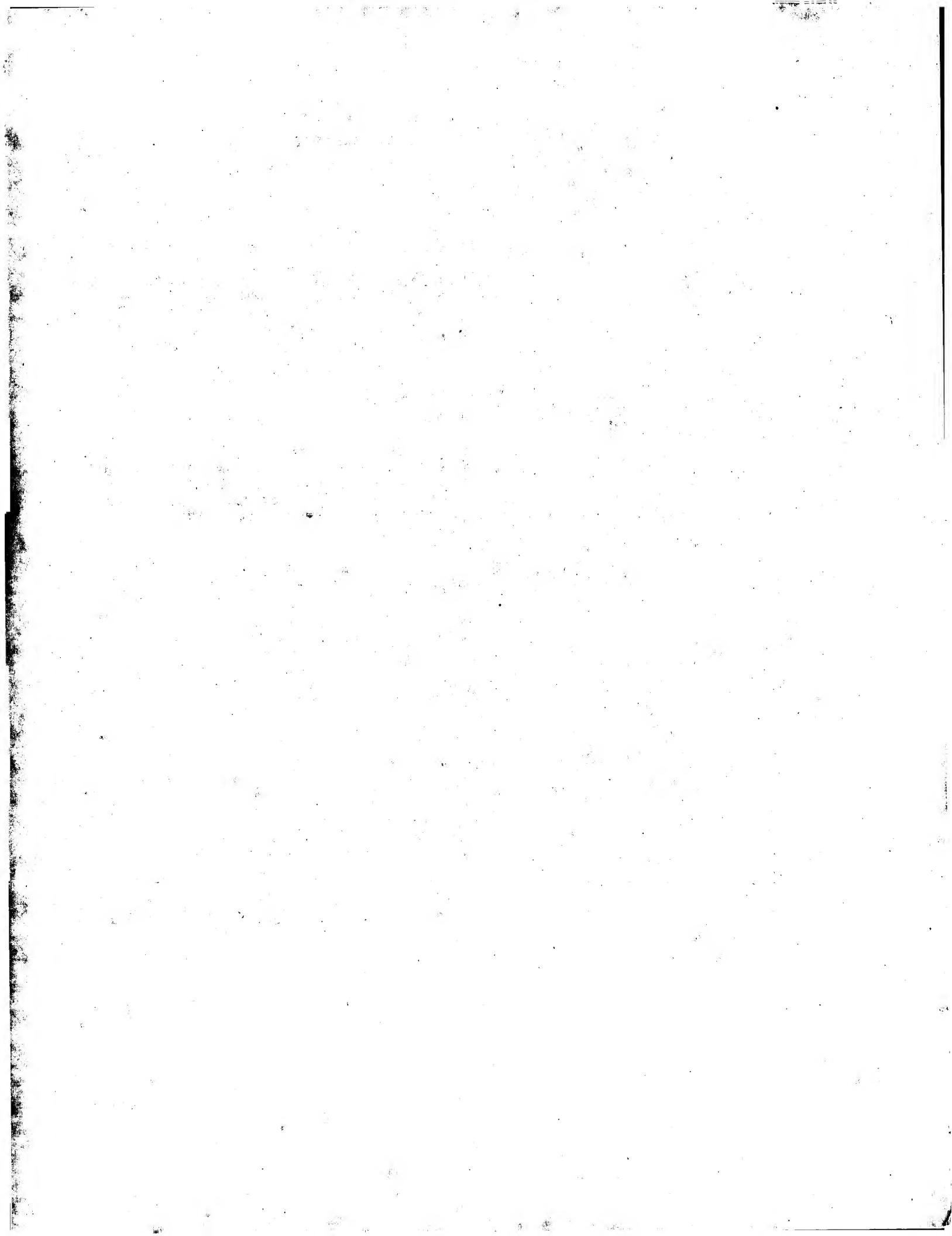
Gli uniti documenti sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

Bern, 24. Okt. 2000

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum  
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle  
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren  
Administration des brevets  
Amministrazione dei brevetti

Rolf Hofstetter



**Patentgesuch Nr. 1998 1404/98**

**HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)**

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

**Titel:**  
Verfahren zum Entschichten von Hartstoffschichten.

**Patentbewerber:**  
BALZERS HOCHVAKUUM AG

9477 Trübbach

**Vertreter:**  
Troesch Scheidegger Werner AG  
Siewerdtstrasse 95 Postfach  
8050 Zürich

Anmeldedatum: 01.07.1998

Prioritäten:  
CH 1269/98 11.06.1998

Voraussichtliche Klassen: C23C



**Unveränderliches Exemplar**  
**Exemplaire invariabl**  
**Esemplare immutabile**

- 1 -

**Verfahren zum Entschichten von Hartstoffschichten**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entschichten von Hartstoffschichten, ausser aus TiN, von Hartmetallsubstraten.

5    **Definition**

Unter einer Hartstoffschicht verstehen wir eine Schicht aus einem Oxid, Nitrid, Karbid, Karbonitrid oder Karbooxinitrid mindestens eines Elementes der Gruppen 4, 5, 6, 13, 14 gemäss der "New Notation from IUPAC", beispielsweise gemäss "CRC Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, 77th Edition, "Periodic Table of Elements", wobei die Hartstoffschichten aus den vorerwähnten Materialien in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> enthaltenden Lösungen schlecht lösbar sind. Von diesen Hartstoffmaterialien wird TiN ausgeschlossen.

15 Aus der DE 43 39 502 ist es bekannt, als Hartstoffschichten Duplexschichten aus TiN/TiAlN von Hartmetallsubstraten mittels komplex zusammengesetzter Lösungen auf Wasserstoffperoxidbasis zu entschichten.

Die gemäss der DE 43 39 502 eingesetzte Lösung für das Entschichten von TiN/TiAlN-Duplexhartstoffschichten genügt wohl den Forderungen nach kurzen Entschichtungszeiten und bezüglich Durchführbarkeit nur wenig über Zimmertemperatur. Aufgrund ihrer komplexen Zusammensetzung genügt sie aber nicht den Forderungen nach einfacher Entsorgung. Zudem führen die eingesetzten Lösungen, welche unterschiedslos die TiN- und TiAlN-Schichten auflösen, zu einer nichttolerablen Beeinträchtigung der Hartmetallsubstratoberfläche. Die eingesetzten Lösungen sind teuer.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die obengenannten Nachteile zu beheben und ein Entschichtungsverfahren für Hartstoffsichten vorzuschlagen, welches einerseits die Vorteile der aus der DE 43 39 502 bekannten Verfahren beibehält, nämlich bezüglich kurzer Entschichtungszeiten und Entschichtungstemperatur, aber zudem die Hartmetallsubstratoberfläche weit weniger beeinträchtigt, einfach in der Lösungszusammensetzung und entsorgungsfreundlicher ist.

Dies wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, dass man zwischen Substrat und Hartstoffsicht eine TiN-Zwischenträgerschicht aufbringt und die Hartstoffsicht durch selektives Lösen, weitgehend nur der TiN-Schicht, nämlich durch Poren der Hartstoffsicht hindurch, entfernt. Damit ist nun auch offensichtlich, warum das erfindungsgemäße Verfahren nicht für TiN-Hartstoffsichten selber gedacht ist, auch wenn dieses Verfahren durchaus sinnvoll eingesetzt werden kann, um Werkstücke mit Hartstoffsichten obgenannter Art sowie gleichzeitig oder grundsätzlich im selben Bad TiN-beschichtete Werkstücke zu ent-schichten.

Erfindungsgemäß wurde nämlich erkannt, dass, wenn das Bestreben nicht dahin geht, die Hartstoffsicht selber zu lösen, sondern dahin, zwischen Hartmetallsubstrat und Hartstoffsicht eine Zwischenträgerschicht vorzusehen, deren Auflösung wesentlich einfacher ist als die Auflösung der Hartstoffsicht an sich, indem die insbesondere bei PVD-aufgebrachten Hartstoff-sichten immer vorhandene Porosität dazu führt, dass diese Schicht durch die Lösung unterwandert und die Zwischenträger-schicht aufgelöst wird. Dies führt zum Abfallen der nicht oder wesentlich weniger gelösten Hartstoffsicht.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens werden Hartstoffschichten, welche eine Schicht des Types

$$(E_1, E_2 \dots E_n)X$$

umfassen, entschichtet, worin bedeuten:

5         $E_x$ :      Element Nr.  $n = x$  aus einer der Gruppen 4, 5, 6, 13, 14 der "New Notation" gemäss IUPAC des Periodensystems

X:      mindestens ein Element der Gruppe N, C, O

n:      Laufparameter, mit  $n \geq 2$ , insbesondere mit  $n = 2$ .

10     Die Dicke der Zwischenschicht wird wesentlich geringer gewählt als diejenige der funktionellen Hartstoffschicht. Bevorzugterweise wird die Zwischenschichtdicke  $d_z$  wie folgt gewählt:

$$0,01 \mu\text{m} \leq d_z \leq 0,5 \mu\text{m},$$

vorzugsweise       $0,01 \mu\text{m} \leq d_z \leq 0,3 \mu\text{m}$ ,

15     insbesondere bevorzugt

$$0,01 \mu\text{m} \leq d_z \leq 0,2 \mu\text{m}.$$

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens umfassen die Elemente  $E_x$  - mit  $1 \leq x \leq n$  - Al und/oder Si und/oder Cr und/oder Bor. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens umfasst die Hartstoffschicht eine CrC-, CrN-, CrCN- oder eine WC-C-Schicht.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens umfasst die Hartstoffschicht eine TiAlN-

und/oder TiCrN-Schicht, wobei in einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform die Hartstoffschicht eine TiAlN-Schicht umfasst, dabei, insbesondere bevorzugt, eine TiAlN-Schicht ist.

Die Hartstoffschicht weist bevorzugterweise eine Schichtdicke von mindestens 2  $\mu\text{m}$  auf.

Als Lösung wird bevorzugterweise eine Wasserstoffperoxidlösung eingesetzt, dabei bevorzugt mit höchstens 50 Gew.% Wasserstoffperoxid, insbesondere bevorzugt mit höchstens 20 Gew.% Wasserstoffperoxid. In diese Lösung wird bevorzugterweise weiter NaOH zugesetzt, dies bevorzugt mit höchstens 5 Gew.%, insbesondere bevorzugt mit höchstens 0,5 Gew.%.

Dabei wird weiter bevorzugt der Lösung mindestens einer der Stoffe Di-Natriumoxalat, K-Na-Tartrat-Tetrahydrat zugefügt, dies vorzugsweise mit höchstens 5 Gew.%, insbesondere bevorzugt mit höchstens 0,5 Gew.%. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst die eingesetzte Lösung, ausser Wasser, ausschliesslich Wasserperoxid, bevorzugt mit den angegebenen Gew.%, sowie NaOH, ebenfalls bevorzugt mit den angegebenen Gew.%, sowie mindestens eines der erwähnten Stoffe Di-Natriumoxalat, K-Na-Tartrat-Tetrahydrat, ebenfalls bevorzugt in der angegebenen Konzentration.

Beispiele:

Es wurden Hartmetall-Wendeschneidplatten mit einem Schichtpaket TiN/TiAlN beschichtet. Die TiN-Zwischenschicht wies eine Dicke von 0,5  $\mu\text{m}$  auf, die Gesamtdicke des Paketes betrug 4  $\mu\text{m}$ .

Variante 1:

In einer Lösung: -  $\text{H}_2\text{O}_2$  : 17,5 Gew.%

- Di-Natriumoxalat: 2,5 Gew.%

- NaOH: 0,25 Gew.%

wurde bereits 10 min. nach Einbringen der beschichteten  
Substrate in die Lösung, bei 50°C, der Beginn des Entschich-  
tungsvorganges sichtbar. Es lösten sich Hartstoffsichtstücke  
5 mit einer Grösse bis zu 30 mm<sup>2</sup> ab. Nach zwei Stunden waren die  
Substrate vollständig entschichtet, ohne jegliche Beeinträchtigung  
der Hartmetallsubstratoberfläche.

Variante 2:

10 Die obengenannten beschichteten Hartmetallwendeschneidplatten  
wurden in einer Lösung:

- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 17,5 Gew.%

- K-Na-Tartrat-Tetrahydrat: 2,5 Gew.%

- NaOH: 0,1 Gew.%,

15 bei 30°C entschichtet.

Wiederum war bereits nach 10 min. der Beginn des Entschich-  
tungsvorganges sichtbar. Abgelöste Hartstoffsichtstücke waren  
klar in der Entschichtungslösung erkennbar. Nach 2 Std. waren  
die Wendeschneidplatten ohne jegliche Beeinträchtigung der  
20 Hartmetallsubstratoberfläche entschichtet.

Es ist ersichtlich, dass das erfindungsgemäße Verfahren be-  
reits bei relativ tiefen Lösungstemperaturen höchst zufrieden-  
stellend wirkt, bei Temperaturen z.B. im Bereich von 20°C bis  
60°C.

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zum Entschichten von Hartstoffschichten ausser aus TiN von Hartmetallsubstraten, dadurch gekennzeichnet, dass man zwischen Hartmetallsubstrat und Hartstoffschicht eine TiN-Zwischenschicht aufbringt, und dass man die Hartstoffschicht durch selektives Auflösen der TiN-Schicht durch Poren der Hartstoffschicht hindurch entfernt.

5 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Hartstoffschicht eine Schicht des Typs umfasst

10  $(E_1, E_2 \dots E_n)X,$

mit

$E_x$ : Element Nr.  $n = x$  aus einer der Gruppen 4, 5, 6, 13, 14 des Periodensystems der "new notation" gemäss IUPAC.

15 X: mindestens ein Element der Gruppe N, C, O

n: Laufparameter, mit  $\geq 2$ , vorzugsweise mit  $n = 2$ .

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Schichtdicke der Zwischenschicht ( $d_z$ ) wie folgt wählt:

$$0,01 \mu\text{m} \leq d_z \leq 0,5 \mu\text{m},$$

20 vorzugsweise  $0,01 \mu\text{m} \leq d_z \leq 0,3 \mu\text{m},$

vorzugsweise  $0,01 \mu\text{m} \leq d_z \leq 0,2 \mu\text{m}.$

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Elemente  $E_x$  ( $1 \leq x \leq n$ ) Aluminium und/oder Silizium und/oder Chrom und/oder Bor umfassen.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Hartstoffsicht eine CrC-, CrN-, CrCN- oder WC-C-Schicht umfasst, vorzugsweise ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Hartstoffsicht eine TiAlN- und/oder TiCrN-Schicht umfasst.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Hartstoffsicht eine TiAlN-Schicht umfasst, vorzugsweise eine TiAlN-Schicht ist.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Hartstoffsicht eine Dicke von mindestens 2 µm aufweist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lösung eine Wasserstoffperoxidlösung einsetzt, vorzugsweise mit höchstens 50 Gew.% Wasserstoffperoxid, insbesondere bevorzugt mit höchstens 20 Gew.% Wasserstoffperoxid.
- 15 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man der Lösung NaOH zusetzt, vorzugsweise mit höchstens 5,0 Gew.%, vorzugsweise mit höchstens 0,5 Gew.%.
- 20 11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass man der Lösung mindestens eines der Stoffe Di-Natriumoxalat, K-Na-Tartrat-Tetrahydrat zufügt, vorzugsweise mit höchstens 5 Gew.%.
- 25 12. Verfahren nach Anspruch 9, 10 und 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung ausser Wasser ausschliesslich die erwähnten Substanzen aufweist.

